

PAT-NO: JP405315057A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05315057 A  
TITLE: MANUFACTURE OF MOLYBDENUM DISILICIDE HEATER  
PUBN-DATE: November 26, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
TSUJI, KENICHI  
YAMASHITA, YOICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME RIKEN CORP	COUNTRY N/A
--------------------	----------------

APPL-NO: JP04143166

APPL-DATE: May 8, 1992

INT-CL (IPC): H05B003/14, C22C027/04, H05B003/64

US-CL-CURRENT: 219/553

ABSTRACT:

PURPOSE: To extend a life of a heater by electrifying at least a terminal part heated to form a film of glass quality on a surface of this part, so that the terminal part is prevented from oxidizing at about 600°C.

CONSTITUTION: A heating element material and a similar terminal part material of molybdenum disilicide are manufactured by using an extruder method. Both end sides of a round bar terminal part material 5 are held by electrodes 6 to electrify the material 5 heated by applying voltage to the electrodes 6. In this way, a surface side of the material 5 is formed in a layer structure to prevent oxidation. Next, the material 5 is cut into a terminal part length,

and a point end is formed in a diameter equal to a heating part by processing the one end side tapered (tapered part 3d), to obtain a terminal part 3. A flame spraying aluminum layer 4 is formed in an end part side surface opposite to the taper 3d of the terminal part 3, to decrease contact resistance in the terminal part. A separately manufactured heating material of linear round bar is worked in a U-shape to obtain the heating part 2. Point ends of the tapered parts 3d are butted to both ends of the heating part 2 and connected by electrification pressure welding to obtain a heater 1.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-315057

(43)公開日 平成5年(1993)11月26日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 05 B 3/14

C 22 C 27/04

H 05 B 3/64

識別記号

D 7913-3K

102

7913-3K

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数1(全10頁)

(21)出願番号

特願平4-143166

(22)出願日

平成4年(1992)5月8日

(71)出願人 000139023

株式会社リケン

東京都千代田区九段北1丁目13番5号

(72)発明者 辻 健一

埼玉県熊谷市末広四丁目14番1号 株式会  
社リケン熊谷事業所内

(72)発明者 山下 洋市

埼玉県熊谷市末広四丁目14番1号 株式会  
社リケン熊谷事業所内

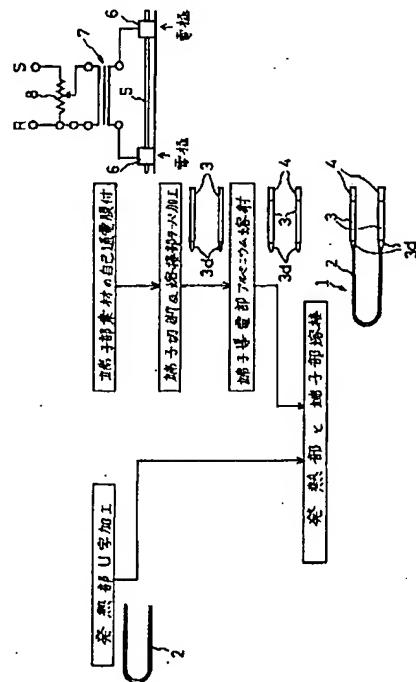
(74)代理人 弁理士 逢坂 宏

(54)【発明の名称】 二珪化モリブデンヒータの製造方法

(57)【要約】

【構成】 本発明に基づく二珪化モリブデンヒータの製造方法は、少なくとも端子部を通電加熱してその表面にガラス質被膜を形成する工程を有する。

【効果】 表面に形成されたガラス質被膜によって内部が保護され、400～600°Cでの激しい酸化が防止され、ヒータ寿命が大幅に延長される。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的に二珪化モリブデンからなり、発熱部と端子部とを有するヒータを製造するに際し、少なくとも前記端子部を通電加熱してその表面にガラス質被膜を形成する工程を有する、二珪化モリブデンヒータの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、二珪化モリブデンヒータの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 二珪化モリブデンヒータは、大気雰囲気中で工業的に使用される最も高温（発熱部最高温度1800°C）用のヒータであり、加熱前の温度に関係なく昇温が速く、操業時間が短縮され、更に温度管理が精確である。

【0003】 二珪化モリブデンヒータは、高温でのクリープによる変形を避けるため、一般に、発熱部をU字形に加工して鉛直にして使用される。そして、この発熱部の両端に2倍径（断面積で4倍）の端子部を突合させ、通電加圧熔接によって端子部を接合し、端子部の電源接続部に、接触抵抗を小さくするためにアルミニウム熔射が施される。

【0004】 図12及び図13は上記ヒータを用いた加熱炉を示し、図12は図13のXII-XII線断面図、図13は図12のXIII-XIII線断面図である。

【0005】 加熱炉本体は、耐火ボードの後壁45、同扉46、同底壁47、同側壁48、48及び同天蓋49からなり、扉46以外の各壁の外側は、断熱ボード52で覆われ、更に鋼板製炉殻50で囲まれている。

【0006】 ヒータ41はU字形の発熱部42とその両端に接続する端子部43、43とからなる。天蓋49及びその上の断熱ボード50の部分には端子挿通用貫通孔49a、50aが複数対穿設され、これに端子部43、43、……が挿通され、各端子部43の断熱ボードからの突出部は端子把持具51で把持される。かくして、各ヒータ41は鉛直に位置する。端子部43の上端部には、アルミニウム熔射層44が形成されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 各ヒータ41に通電して炉内を例えば1700°C（発熱部42の温度は概略1800°C）にすると、端子部突出部の温度は50°C程度となり、端子部43は炉内に臨む先端側位置と断面ボード50の上端位置との間に1700°C～50°Cの温度勾配が生じ、この間に約600°Cになる領域で酸化が激しく起る。

【0008】 加熱時間の経過によって上記の酸化が進行すると、端子部の上記領域が酸化崩壊し、又は表面に発生した酸化モリブデン(MoO<sub>3</sub>)の粉末がスパークを起し、軽て破損に至るのが最も一般的なヒータ寿命パターンである。

2

【0009】 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであって、端子部の約600°C程度での酸化を防止し、ヒータの寿命を延長する、二珪化モリブデンヒータの製造方法を提供することを目的としている。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明は、実質的に二珪化モリブデンからなり、発熱部と端子部とを有するヒータを製造するに際し、少なくとも前記端子部を通電加熱してその表面にガラス質被膜を形成する工程を有する、二珪化モリブデンヒータの製造方法に係る。

## 【0011】

【作用】 図11は、二珪化モリブデンの温度と雰囲気酸素分圧による酸化の様子を示すグラフである。

【0012】 比較的高酸素分圧で400°C～600°Cの領域I及びこれより高温の領域IIは、酸化に関して活性で、MoO<sub>3</sub>が生成される領域である。特に領域Iは、ペスト(pest)と呼ばれ、酸化が激しく進行する強活性の領域である。

【0013】 領域IIより高温の領域III及び領域IVは、20初期の酸化によって表面が不動態となる領域である。この初期の酸化は、 $5\text{MoSi}_2 + 7\text{O}_2 \rightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3 + 7\text{SiO}_2$ の式で示される反応である。

【0014】 領域IVより低酸素分圧、高温の領域Vは、蒸発する領域である。

【0015】 領域III及び領域IVでの酸化により、二珪化モリブデンの端子部3は、表面側が図3に示すような層構成となる。即ち、二珪化モリブデン(Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>)の母相3a上にMo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の層3bが生じ、更にその上にSiO<sub>2</sub>の層3cが生ずる。層3cのSiO<sub>2</sub>は非晶質、即ち層3cはガラス質被膜である。

【0016】 最表層3cのSiO<sub>2</sub>は不動態である。従って、層3cによって図11の領域I、領域II（特に領域I）での酸化が防止される。

【0017】 最表層3cの下の層3bのMo<sub>5</sub>SiO<sub>3</sub>は、MoSi<sub>2</sub>が酸化される際の中間生成物であって、MoSi<sub>2</sub>の母相3aとSiO<sub>2</sub>の最表層3cとの熱膨張係数の差を緩和させる役割を果すと考えられる。即ち、20～1000°Cでの平均線熱膨張係数は、MoSi<sub>2</sub>が $8.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、SiO<sub>2</sub>が $0.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり、Mo<sub>5</sub>SiO<sub>3</sub>の線熱膨張係数は前両者の中間の値である。従って、加熱時に、SiO<sub>2</sub>の層3cが、MoSi<sub>2</sub>の母相3aとの熱膨張の大きな相違によって母相3aから剥離するのを、中間のMo<sub>5</sub>SiO<sub>3</sub>の層3bが防止する。

## 【0018】

【実施例】 以下、本発明の実施例を説明する。

【0019】 二珪化モリブデンの発熱部素材及び同端子部素材を、図2に示す手順により製造する。成形は押出し成形法による。セラミックスの押出し成形法はエキストルーダ方式とプランジャ方式と大別されるが、本例ではエキストルーダ方式を採用した。

3

【0020】図1は、ヒータ製造の手順を示すフローチャートである。

【0021】丸棒の端子部素材5の両端側を電極6、6で把持し、電源R、Sから可変抵抗8及びトランジスト7を介して電極6、6に電圧を印加し、端子部素材5に通電し、ジュール熱によって素材5を加熱する。この加熱は大気中で行い、加熱温度は1600°Cが好ましい。この加熱工程によって端子部素材5の表面側は図3の層構成になり、図11の領域I、IIでの酸化が防止される。

【0022】次に、端子部素材5を端子部長さに切断し、一端側をテーパに加工（テーパ部分3d）して先端を発熱部と同径にし、端子部3とする。

【0023】次に、端子部3のテーパ部分3dとは反対の端部側表面に、熔射アルミニウム層4を形成し、ターミナル部での接触抵抗が小さくなるようにする。

【0024】上記の各工程とは別に製造された直線状丸棒の発熱部素材をU字形に加工し、発熱部2とする。

【0025】最後に、発熱部2の両端に端子部3、3のテーパ部分3d、3dの先端を突合させ、通電加圧熔接によって両者を接合し、ヒータ1とする。

【0026】図4は上記のよろしくして製造されたヒータの正面図である。発熱部2の径d<sub>1</sub>は3mm、同長さl<sub>1</sub>は200mm、端子部3の径d<sub>2</sub>は6mm、同長さl<sub>2</sub>は150mm、2つの中心軸線間の距離d<sub>3</sub>は25mmである。なお、端子部3の表面には、厚さ3~5μmのガラス質被膜（図3の層3c）が形成され、併せて焼成時に存在していた気孔がSiO<sub>2</sub>で埋められていて、密度が上昇して機械的強度が改善されている。

【0027】図4のヒータ1を図5、図6に示す試験用加熱炉に組付け、耐久試験を行った。図5は図6のV-V線断面図、図6は図5のVI-VI線断面図である。

【0028】加熱炉本体は、後壁11、前壁12、底壁13、側壁14、14及び天蓋15からなる。天蓋15には、端子部挿通用貫通孔16aを設けた端子部挿通部16が嵌着されている。これらは耐火物（ニチアス社製T/#5461-17HD、厚さ20mm）からなっている。そして、後壁11、前壁12及び側壁14、14は鋼板製炉殻17で覆われている。

【0029】ヒータ1の端子部3は貫通孔16aに挿通され、その上端側は耐火物製ワッシャ18を介して端子部把持具19に把持され、ヒータ1が鉛直に固定される。前壁12には、ヒータ発熱部2の中央部及びU字形折曲部の状態を監視できるよう、覗き窓12a、12bを設けてある。

【0030】加熱炉本体の寸法は、内法奥行きL<sub>1</sub>が257mm、全奥行きL<sub>2</sub>が300mm、内法幅L<sub>3</sub>が107mm、全幅L<sub>4</sub>が150mm、高さL<sub>5</sub>が300mmである。加熱炉本体内でのヒータ発熱部2の位置は、後壁11からの距離L<sub>6</sub>が108.5mm、前壁からの距離L<sub>7</sub>が148.5mmである。

【0031】<実験1>図5、図6の加熱炉を使用し、ヒータ発熱部を図7に示す時間-温度プロファイルの断続加熱にて耐久試験を行った。但し、ヒータ発熱部の表

4

面負荷は30W/cm<sup>2</sup>（瞬間38W/cm<sup>2</sup>）、温度測定はチノー社製のファイバ式放射温度計（放射率入=0.8にて使用）と横河製作所社製のディジタル式放射温度計YEW/PW-10により行った。時間、温度の制御は、後に説明する図9の制御システムに準ずるシステムに依った（後述の実験2も同じ）。

【0032】その結果、本例によるヒータは、50万サイクル経過時点での端子部に変化が認められなかった。これに対し、端子部素材に前記の通電加熱処理を施していない従来のヒータについて同条件で試験した結果、50万サイクル時点での低温酸化が進行し、黄色の酸化モリブデン(MoO<sub>3</sub>)の粉末の生成が明らかに認められた。

【0033】<実験2>図5、図6の加熱炉と類似の構造でヒータ12本を装着する実用の小型加熱炉（内法寸法：奥行300mm、幅200mm、高さ200mm）を使用し、図8に示す時間-温度プロファイルの断続加熱にて耐久試験を行った。

【0034】その結果、本例によるヒータでは、3084時間（205.6サイクル/10本の平均）の平均寿命であった。これに対し、端子部素材に前記の通電加熱処理を施していない従来のヒータについて同条件で試験した結果、1972時間（131.5サイクル/19本の平均）の平均寿命であった。

【0035】以上の耐久試験の結果から、端子部素材に通電加熱を施すことにより、端子部の低温酸化が防止されてヒータの寿命が大幅に延長されることが理解できよう。

【0036】従って、ヒータ交換の周期が長くなっている加熱炉の稼働率が向上する。なお、1000°C以上の高温加熱に先立って、低温酸化が進行しやすい400~600°Cの温度で使用する場合は、端子部のみならず発熱部にも通電加熱処理を施すことにより、ヒータの寿命が大幅に延長される。

【0037】また、上記の加熱は、直接通電による加熱のほか、高周波誘導加熱によって表面部分に渦電流を発生させ、これによるジュール熱によって表面部分を加熱するようにしても良い。これらいずれかの通電加熱によるときは、少なくとも表面部分が迅速に昇温し、生産性の観点から頗る好都合である。

【0038】<実験3>次に、通電加熱による組織の状態及び密度増大の状況を調べた結果について説明する。密度増大は、加熱によって生成するガラス質のSiO<sub>2</sub>が、素材焼成時に生成する気孔を充填することによってなされるものであって、機械的強度の改善に繋がる。

【0039】図9に示すように、二珪化モリブデンの丸棒試験片21（径4mm）を、両端側で、固定クランプ22A及び可動クランプ23Aと、固定クランプ22B及び可動クランプ23Bとの2対のクランプでクランプし、これらを両電極として大容量トランジスト30から電圧を印加して試験片21を加熱する。

【0040】図9中、24A、24Bは夫々可動クランプ23A、23Bを駆動させるシリンダ、25は電極間隔調整ハンドル、26は試験膨張による長さ寸法補正シリンダ、29A、29Bは給電用の可撓性配線である。

【0041】試験片21の中央部は放射温度計31で測温され、測温データはアンプ32によって増幅されてマイクロコンピュータ33に入力する。

【0042】マイクロコンピュータ33の一方の出力は、出力リレーユニット35に入力し、プランジャ型リレー(solenoid actuated relay)SOL 1、SOL 2、SOL 3を作動させる。プランジャ型リレー SOL 1、SOL 2、SOL 3は、夫々クランプシリンダ24A、24B、膨張補正シリンダ26を駆動させる。

【0043】マイクロコンピュータ33の他方の出力は、温度設定、立上り時間設定の操作表示部34に入力し、ダブルドライブ位相調整器36に入力し、ダブルドライブ位相調整器36は符号37で示されるサイリスタスタック1及び符号38で示されるサイリスタスタック2によって大容量トランジス30を作動させる。

【0044】このような制御装置を使用し、電極間隔を100mmにして試験片21の中央部を昇温時間1分間で1500°C、1550°C、1600°C、1650°C、1700°Cに加熱し、これらの温度に30秒間又は60秒間保持する。

【0045】上記加熱保持による試験片の密度変化は、図10に示す通りである。通電加熱によって試験片に存在していた気孔がガラス質のSiO<sub>2</sub>によって充填され、密度が増大する。この密度増大は機械的強度の改善に繋がる。また、試験片中央部は図3で説明した表面組織となっていた。

【0046】この実験で次のことが解った。

【0047】加熱温度は1550~1650°Cが良好である。二珪素モリブデンには不純物として約0.7%の酸素が含有され、加熱されるとこの酸素によってMoSi<sub>2</sub>の母相内の粒界等にSiO<sub>2</sub>相が生成する。加熱温度が1650°Cを越えると、生成したSiO<sub>2</sub>相の一部が蒸発してボイド状になる傾向が見られる。

【0048】高温保持時間は30秒間以下とするのが望ましい。これが30秒間を越えるとボイドが多くなり、結晶粒成長の傾向が見られる。

【0049】昇温時間は60秒以下とするのが望ましい。これが60秒を越えると結晶粒成長の傾向が見られる。

【0050】特に、加熱温度を1600°C、高温保持時間を30秒間、昇温時間を60秒以下とするのが、組織の緻密化、結晶粒成長阻止の観点から最も良好である。大気中の酸素分圧は約-21logP<sub>O<sub>2</sub></sub>(bar)であり、1600°Cでは図11のIIIの領域に入る。

【0051】以上、本発明の実施例を説明したが、本発明の技術的思想に基いて前記の実施例に種々の変形を加

えることができる。例えば、ヒータ形状はU字形以外の適宜の形状（例えば直線状にして鉛直に装着する）として良い。

#### 【0052】

【発明の効果】本発明は、少なくとも端子部に通電加熱してその表面にガラス質被膜を形成するので、先に「作用」の項で説明した理由から、少なくとも前記端子部の低温酸化が防止され、ヒータの寿命が大幅に延長される。

【0053】従って、本発明の方法によって製造された二珪化モリブデンヒータを使用することにより、ヒータ交換の周期が長くなっている加熱設備の稼動率が向上し、生産上有利になる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例のヒータ製造の手順を示すフローチャートである。

【図2】同、ヒータ素材成形の手順を示すフローチャートである。

【図3】同、ヒータ端子部の表面組織を示す模式図である。

【図4】同、ヒータの正面図である。

【図5】同、試験に供した加熱炉の断面図（図6のV-V線断面図）である。

【図6】図5のVI-VI線断面図である。

【図7】実験1における断続加熱の時間-温度プロファイルを示すグラフである。

【図8】実験2における断続加熱の時間-温度プロファイルを示すグラフである。

【図9】実験3における試験片加熱手段及び加熱制御手段の概略を示すブロック図である。

【図10】実験3における試験片の加熱温度と密度との関係を示すグラフである。

【図11】二珪化モリブデンの加熱温度、雰囲気酸素分圧及び酸化の態様との関係を示すグラフである。

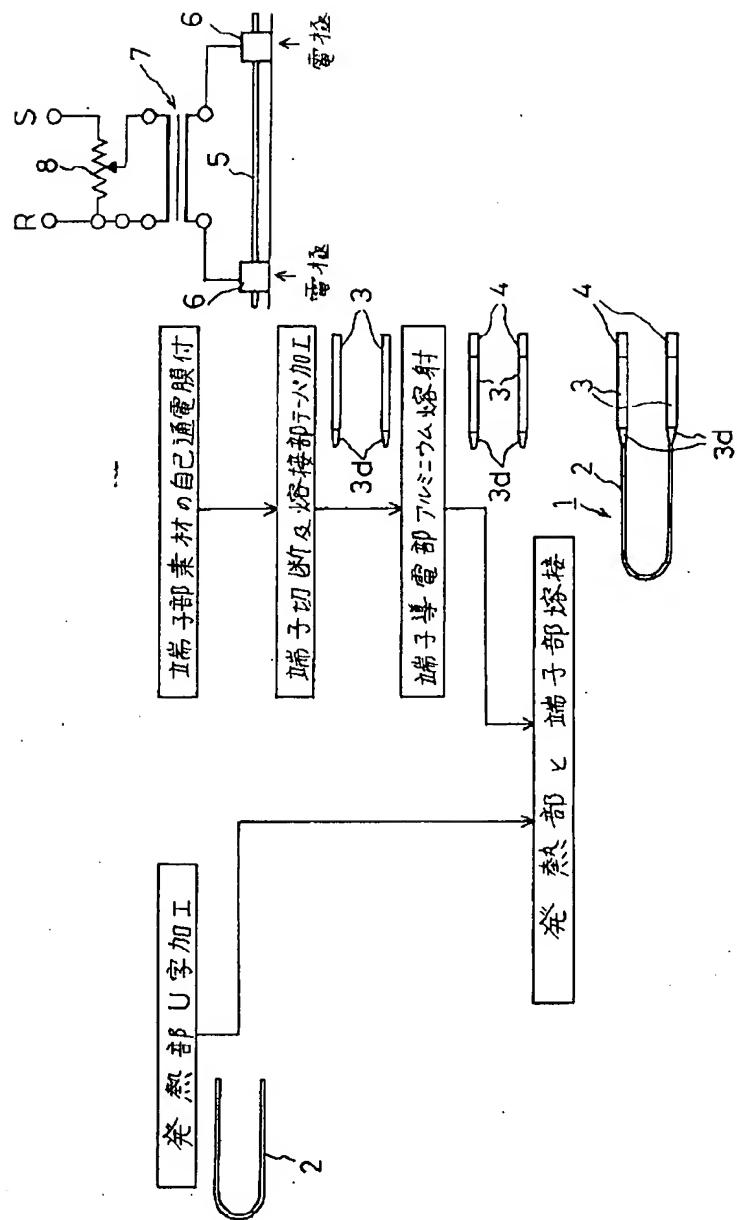
【図12】一般的な加熱炉の断面図（図13のXII-XII線断面図）である。

【図13】図12のXIII-XIII線断面図である。

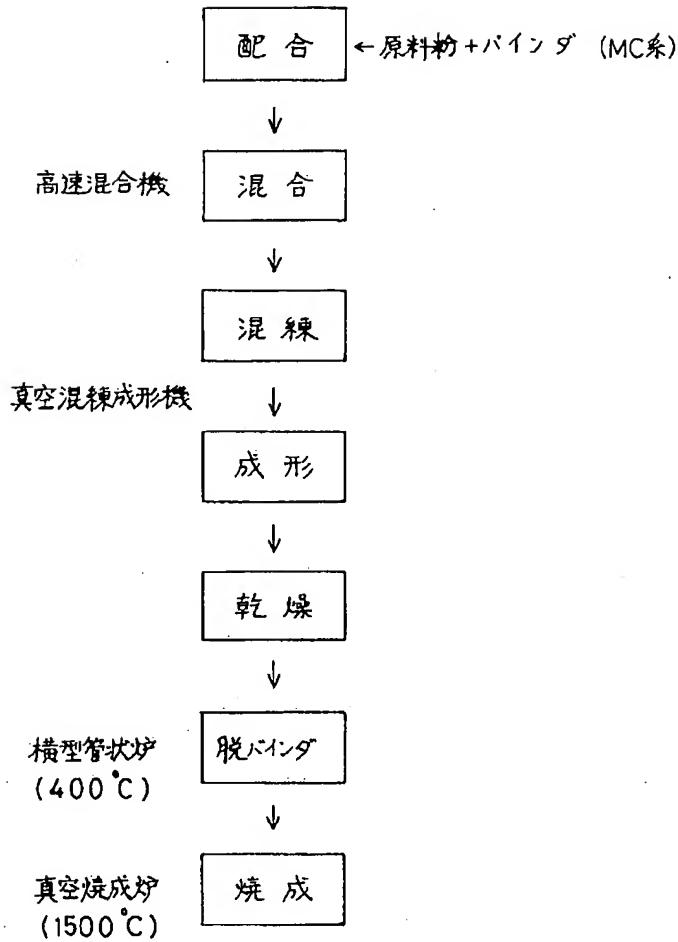
#### 【符号の説明】

1	ヒータ
2	発熱部
3	端子部
3 a	MoSi <sub>2</sub> の母相
3 b	Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> の層
3 c	SiO <sub>2</sub> の層
4	熔射アルミニウム層
5	端子部素材
6	電極
21	二珪化モリブデンの試験片

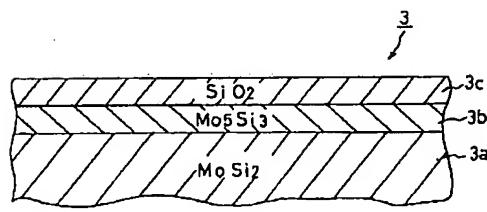
【図1】



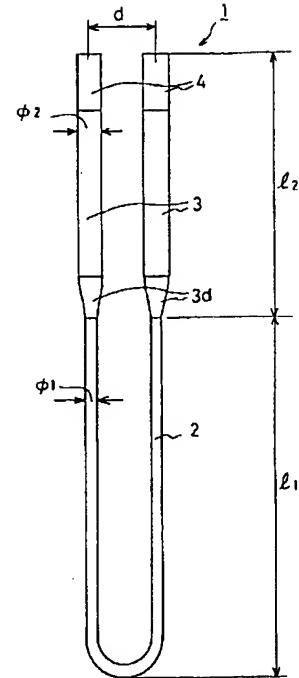
【図2】



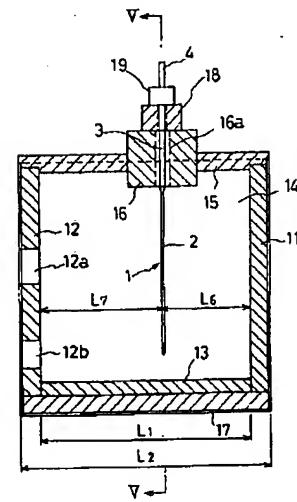
【図3】



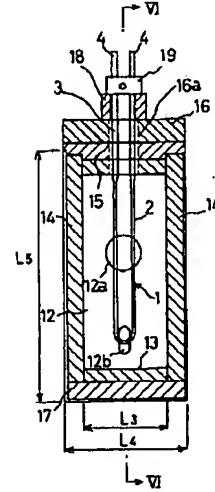
【図4】



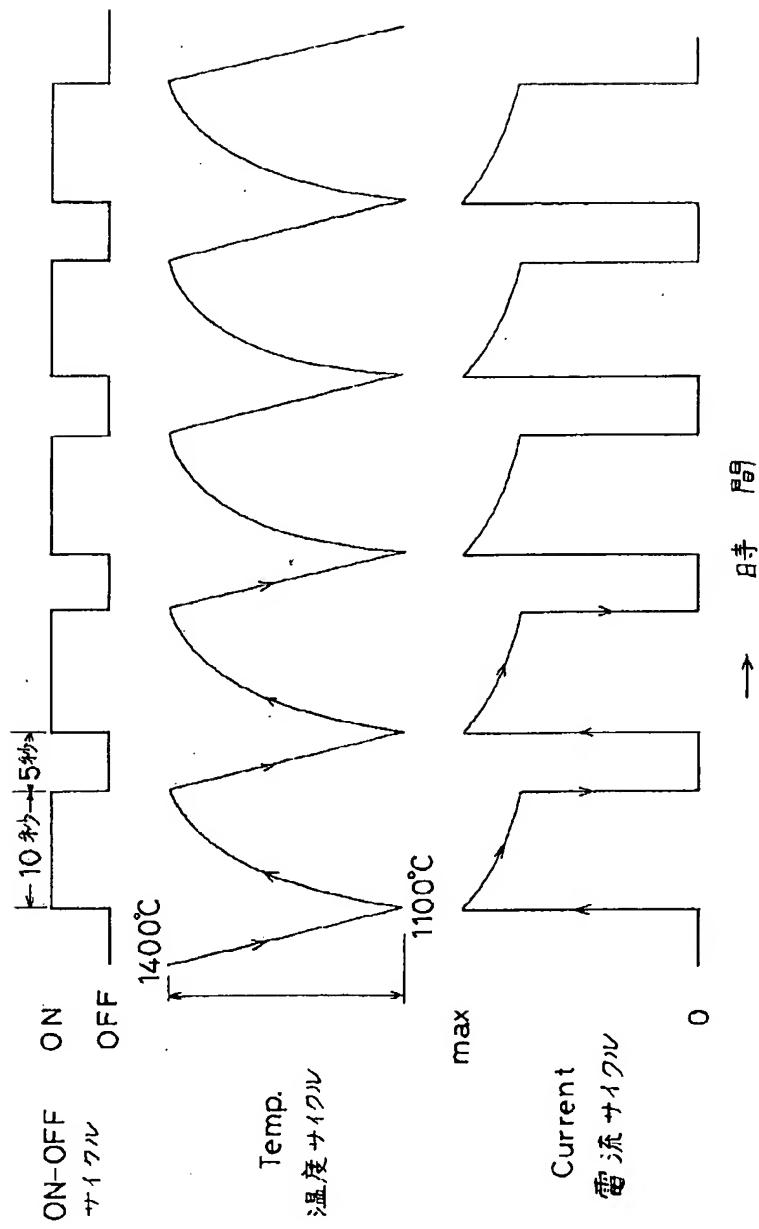
【図6】



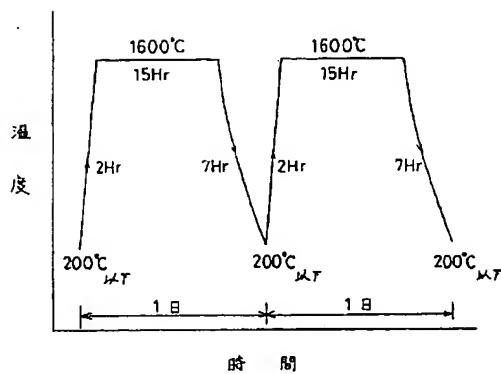
【図5】



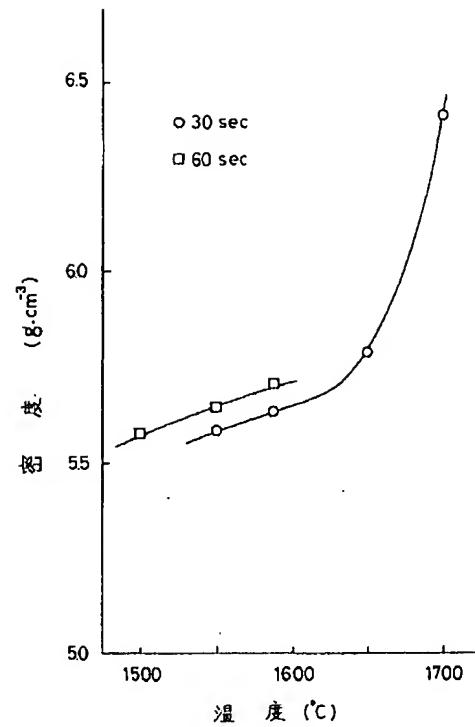
【図7】



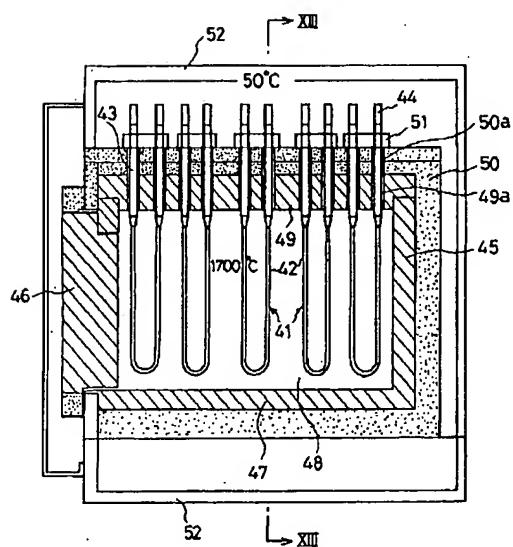
【図8】



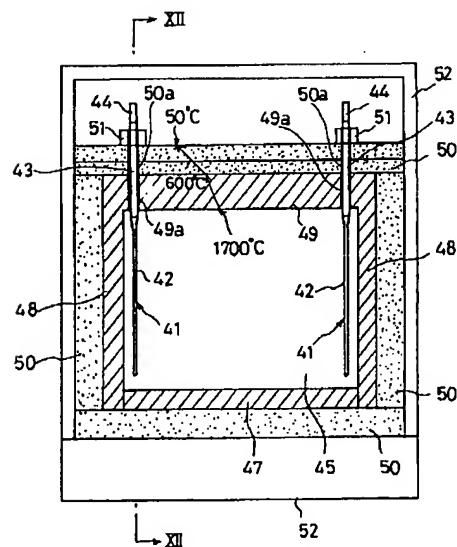
【図10】



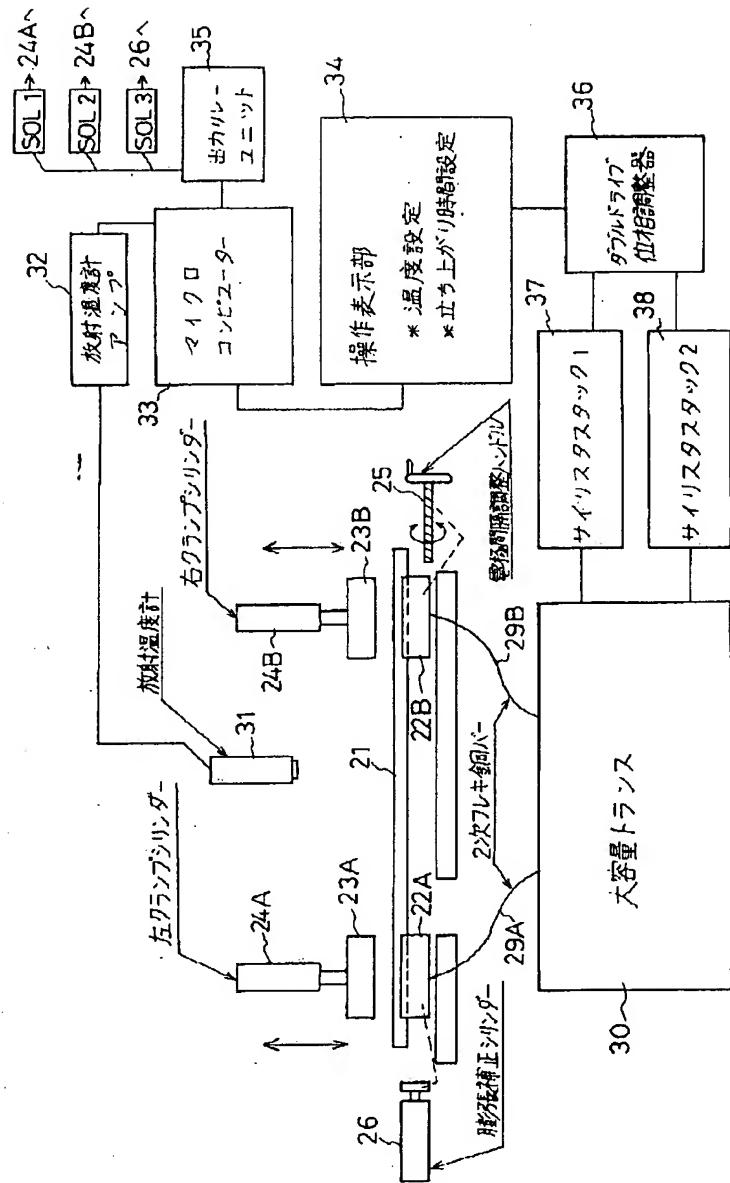
【図12】



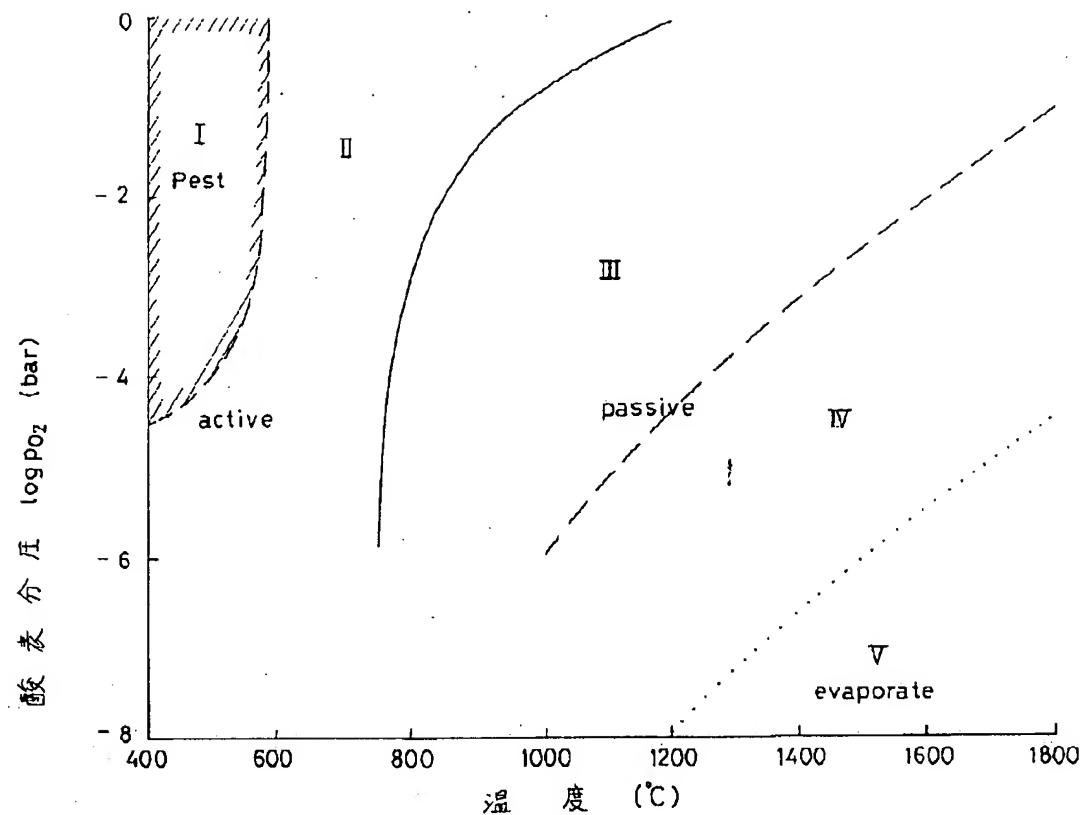
【図13】

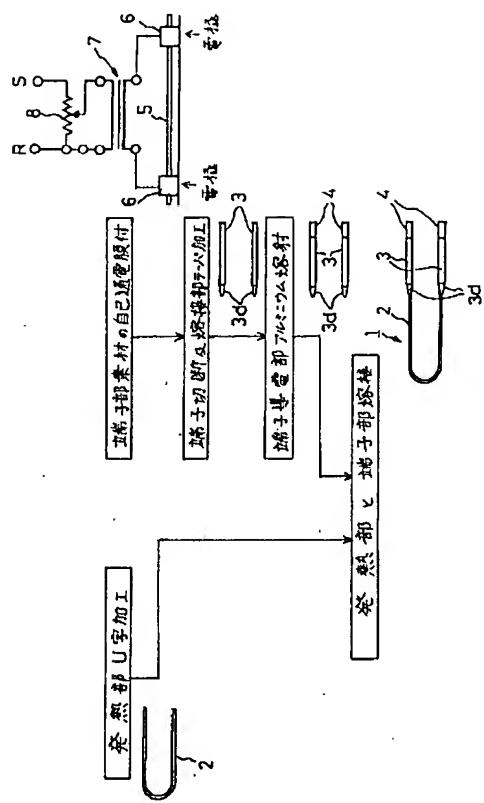


【図9】



【図11】





[Translation done.]